

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-110402  
(P2002-110402A)

(43)公開日 平成14年4月12日(2002.4.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\*(参考)

H 0 1 C 7/00

H 0 1 C 7/00

J 5 E 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願2000-298727(P2000-298727)

(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(71)出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(72)発明者 尾野 成樹

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所内

(74)代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

Fターム(参考) 5E033 AA10 AA13 BA02

(54)【発明の名称】 低抗体ペーストおよび可変抵抗器

(57)【要約】

【課題】本発明は、耐摩耗性の良好な、高温時における抵抗値の変化の少ない低抗体ペーストおよびその低抗体ペーストを用いた可変抵抗器を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、粒子径は0.1  $\mu$ m以上のカーボンナノチューブおよび熱硬化性樹脂を混練分散した低抗体ペーストで、この低抗体ペーストを用いて可変抵抗器を作成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性樹脂およびカーボンナノチューブを混練分散した抵抗体ペーストであって、前記カーボンナノチューブの粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする抵抗体ペースト。

【請求項2】請求項1記載の抵抗体ペーストを絶縁基板上に塗布した後、乾燥硬化して形成した可変抵抗器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性樹脂にカーボンナノチューブを混練分散して得られる抵抗体ペーストおよびそれを塗布することで形成される可変抵抗器に関し、特に、耐摩耗性の良好な、抵抗温度係数、および高温時に抵抗値の変化の少ない抵抗体ペーストおよび可変抵抗器に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に炭素系抵抗体は、溶剤中に溶解した熱硬化性樹脂からなるバインダー樹脂にカーボンブラックやグラファイト等のカーボン粉末及びその他の添加剤を混練分散して抵抗体ペーストを得、この抵抗体ペーストを基板上に塗布した後、これを乾燥、硬化することにより作成される。従来の熱硬化性樹脂として、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾール型フェノール樹脂、メラニン樹脂、アクリル樹脂、キシレン樹脂等が使用されてきた。一方、近年、車搭載用途を中心として高温域における使用要求に対し、耐熱性の高いポリイミド樹脂の使用が増加している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の炭素系抵抗体の有する問題点として、抵抗温度係数の大きいこと、および高温使用時における抵抗値の経時変化が大きく耐摩耗性が良好でないことが挙げられる。従って、民生電子機器分野では常用されるが、信頼性の要求される産業用電子機器分野や、高温下での安定性の要求されるエレクトロニクス分野には使用されていない。

【0004】ところで、可変抵抗器において抵抗体上を摺動子が摺動する構成を基本とするものが一般的であるが、その中でも、最近、車載用途を中心に数百万回から多い時には数千万回の動作寿命を要求される用途がある。これに対しては、カーボンファイバを抵抗体ペーストに含有させることにより、抵抗体膜の耐摩耗性を向上させている方法が報告されている。しかしながら、この方法では、摺動子の硬度よりカーボンファイバの硬度が高いため、摺動子のほうが摩耗し、動作寿命も不十分であるという問題点が発生していた。

【0005】また、従来の炭素系抵抗体に使用されるカーボンブラックはストラクチャーを形成しているが、このストラクチャーの崩壊が起こるため、従来の炭素系抵抗体は高温域において抵抗値の変化が起こっていた。

【0006】本発明は、上記課題を解決するため、カー

ボンナノチューブを用いることにより、耐摩耗性の良好な、高温時における抵抗値の変化の少ない抵抗体ペーストおよびその抵抗体ペーストを用いた可変抵抗器を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の抵抗体ペーストは、カーボンナノチューブおよび熱硬化性樹脂を混練分散した抵抗体ペーストであって、カーボンナノチューブの粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

【0008】ここで、熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾール型フェノール樹脂、メラニン樹脂、アクリル樹脂、キシレン樹脂等を用いることができるが、耐熱性の高いポリイミド樹脂が好ましい。ポリイミド樹脂は、例えば縮重合型の場合、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸からなり、塗布後の加熱により閉環硬化してポリイミド樹脂となる。ポリイミド樹脂は、例えば、前駆体であるポリアミド酸として、ウユニス（宇部興産社製）、LARC-TPI（三井東圧化学社製）等が、溶剤として、N、N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド等が使用できる。

【0009】また、カーボンナノチューブの含有量は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、1～100重量部の範囲であることが好ましい。本発明に使用されるカーボンナノチューブは、下記に示す二酸化炭素の接触水素還元法で製造される。固定床反応器（ $80\text{mm}\phi\times 600\text{mmL}$ ）に触媒（ $10\text{wt}\%\text{NiSiO}_2$ ）300gを充填し、 $2\text{L}/\text{min}$ 、 $500^\circ\text{C}$ の $\text{H}_2$ で1時間還元後、反応器に $\text{H}_2$ と $\text{CO}_2$ の混合ガスを導入し、 $7.5\text{L}/\text{min}$ （ $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1\text{v}/\text{v}$ ）、 $500^\circ\text{C}$ 、4hr反応させ、反応終了後反応器を窒素で置換し、室温まで冷却してから触媒を取り出し、 $0.1\text{N}$ 硝酸で洗浄し、カーボンナノチューブを精製した。なお、カーボンナノチューブの製法はこの方法に限定されるものではなく、アーク放電法、レーザー蒸発法、熱分解法、CVD法等で製造してもよい。

【0010】カーボンナノチューブの粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 以下である。これよりも粒子径が小さいと、抵抗体膜の表面が平滑になりすぎ、摺動子に対する摩擦係数が増加するからである。

【0011】また、本発明では、適宜、無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、ガラス、タルク、粘土、二酸化チタン、アスベスト等が使用できるが、これらに限定されない。無機フィラーを添加する場合の添加量は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、1～100重量部の範囲であることが好ましい。この無機フィラーは、抵抗値を調整するために使用

される。

【0012】次に、本発明による可変抵抗器は、上記の抵抗体ペーストを絶縁基板上に塗布した後、乾燥硬化して形成した抵抗体を含むものである。上記の構成により、抵抗体の摺動子に対する耐摩耗性を向上させることができるので、可変抵抗器の動作寿命が長くなり、さらに高温時における抵抗値の変化を小さくすることができる。

【0013】一般に、摺動子に対する耐摩耗性を向上させるためには、摺動子と抵抗体膜との間の摩擦係数を低減させるとともに、抵抗体膜の塗膜強度を向上させることが必要である。また、高温時における抵抗値の変化を小さくするためには、カーボンブラックに見られるようなストラクチャーを有しないことが必要である。本発明によると、カーボンナノチューブを使用することにより、摩擦係数の低減、塗膜強度の向上、および高温時における抵抗値の変化の低減を図ることができる。カーボンナノチューブは層状構造のため、面内方向における滑

り性が良く、また、表面積も大きいことから、形成された抵抗体膜は、適度にあらた表面粗さを有する。したがって、摺動子に対する摩擦係数が小さくなる。また、表面積が大きいことから、ポリイミド樹脂との結合力が強くなり、塗膜強度も強くなる。さらに、カーボンブラックのようなストラクチャーを有しないため、高温時における抵抗値の変化を小さくすることができる。

【0014】また、使用される摺動子としては、長期の摺動において、抵抗体と良好な接触を保持し得る貴金属製の材料が用いられ、例えば、洋白の表面に金メッキ、銀メッキを施したものや、金、銀、白金等を主体とする合金を使用することができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明による抵抗体ペーストの実験例を詳細に説明する。

(実験例) 表1の各成分を配合し、これをロールミルにより混練分散して抵抗体ペーストを作成した。

【表1】

ポリアミド酸(宇部興産社製Uワニス重量平均分子重26000)	100重量部
カーボンナノチューブ	30重量部
N-メチル-2-ピロリドン	400重量部

なお、カーボンナノチューブは、前述した二酸化炭素接触還元法で作成した。次にこの抵抗体をメッシュのスクリーンを用いて予め電極を形成したセラミックス製の絶縁基板上に印刷し、乾燥後350℃で1時間硬化してポリイミド樹脂抵抗体を作成した。

【0016】実験例で得られた抵抗体について、抵抗温度特性、面積抵抗値、表面粗さの測定および摺動寿命試験を行った。表面粗さについては、市販の接触式表面粗さ計を用いて行った。摺動寿命については、接触子は、Pd、Ag、Pt、Cu、Zn、Niの6元合金からなり、厚さ0.3mm、幅0.5mmの接点で接触圧を全体で10gとし、セットに組み込んだ状態で実際に作動させ、10000回摺動させた後の抵抗体摩耗量を、表面粗さ計を用いて測定した。

【0017】結果は、次の通りである。抵抗温度特性を、-175～175℃の温度範囲で測定したところ、温度が上昇するにつれて、緩やかに抵抗値が低下した

が、80～180℃の範囲で抵抗値が安定した。面積抵抗値は3.5k(Ω/□)、表面粗さは20(μm)、摩耗量(10000回摺動)は0.2(μm)であった。

【0018】本発明の抵抗体ペーストを用いて得られた抵抗体は、表面粗さが適当に荒れており、表面積が大きく、ポリイミド樹脂との結合力が高いため、耐摩耗性が高く、10000回摺動させた後もほとんど摩耗を生じていない。また、抵抗温度特性は、80～180℃の範囲で安定していた。

【0019】

【発明の効果】上述のように、本発明の抵抗体ペーストは、従来の炭素系抵抗体にみられる高温域における導電路の切断や電気抵抗の上昇といった現象が起らず、安定した抵抗値を示す。また、摺動子に対する耐摩耗性を大幅に向上することができ、その結果、動作寿命の極めて長い可変抵抗器を供給することができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110402

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01C 7/00

(21)Application number : 2000-298727

(71)Applicant : SHIMADZU CORP  
RESEARCH INSTITUTE OF  
INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR  
THE EARTH

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : ONO SHIGEKI

## (54) RESISTOR PASTE AND VARIABLE RESISTOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide resistor paste which is excellent in wear resistance and varies less in resistance at high temperatures, and a variable resistor formed of the same.

SOLUTION: Carbon nano-tubes 0.1  $\mu\text{m}$  or above in grain diameter and thermosetting resin are kneaded well into resistor paste where the carbon nano-tubes are dispersed well in the resin, and a variable resistor is formed by using the resistor paste.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A resistor paste characterized by being resistive paste which carried out kneading distribution of thermosetting resin and the carbon nanotube, and particle diameter of said carbon nanotube being 0.1 micrometers or more.

[Claim 2] A variable resistor which carried out desiccation hardening and which was formed after applying a resistor paste according to claim 1 on an insulating substrate.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to few resistive paste and variable resistors of a resistance value change especially about the variable resistor formed by applying the resistor paste and it which are obtained by thermosetting resin by carrying out kneading distribution of the carbon nanotube at the time of a good wear-resistant temperature coefficient of resistance and a wear-resistant good elevated temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, a carbon system resistor is created by drying and hardening this, after carrying out kneading distribution of carbon powder, such as carbon black and graphite, and the other additives at the binder resin which consists of thermosetting resin which dissolved into the solvent, obtaining a resistor paste and applying this resistor paste on a substrate. As conventional thermosetting resin, phenol formaldehyde resin, resol mold phenol resin, melanin resin, acrylic resin, xylene resin, etc. have been used. On the other hand, the activity of heat-resistant high polyimide resin is increasing to the activity demand in a pyrosphere in recent years focusing on a vehicle loading use.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a trouble which the conventional carbon system resistor has, it is mentioned that a temperature coefficient of resistance is large and that aging of the resistance at the time of an elevated-temperature activity is large, and abrasion resistance is not good. Therefore, although regularly used in the public welfare electronic equipment field, it is not used for the industrial-use electronics equipment field as which reliability is required, and the electronics field as which the stability under an elevated temperature is required.

[0004] By the way, focusing on a mounted use, although the thing based on the configuration which a sliding child slides on a resistor top in a variable resistor is common, when many, there is a use of which tens of millions of times of lives of operation are required from millions of times also in it recently. To this, the method of raising the abrasion resistance of a resistor film is reported by by making resistive paste contain a carbon fiber. However, by this method, since the degree of hardness of a carbon fiber was higher than a sliding child's degree of hardness, the sliding child was worn out and the trouble that a life of operation was also inadequate had occurred.

[0005] Moreover, although the carbon black used for the conventional carbon system resistor formed structure, since breaking of this structure took place, as for the conventional carbon system resistor, the resistance value change had happened in the pyrosphere.

[0006] This invention aims at offering resistive paste with few resistance value changes at the time of an elevated temperature with good abrasion resistance, and the variable resistor using the resistive paste by using a carbon nanotube in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, resistive paste of this invention is resistive paste which carried out kneading distribution of a carbon nanotube

and the thermosetting resin, and it is characterized by particle diameter of a carbon nanotube being 0.1 micrometers or more.

[0008] Here, as thermosetting resin, although polyimide resin, phenol formaldehyde resin, resol mold phenol resin, melanin resin, acrylic resin, xylene resin, etc. can be used for example, heat-resistant high polyimide resin is desirable. In the case of for example, a condensation polymerization mold, polyimide resin consists of a polyamide acid which is the precursor of polyimide resin, carries out ring closure hardening with heating after spreading, and turns into polyimide resin. U varnish (Ube Industries, Ltd. make), LARC-TPI (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make), etc. can use - dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, and N,N, N'-dimethylformamide etc. as a solvent as a polyamide acid whose polyimide resin is a precursor. [ N, and ]

[0009] Moreover, as for a content of a carbon nanotube, it is desirable that it is the range of the 1 - 100 weight section to the thermosetting resin 100 weight section. A carbon nanotube used for this invention is manufactured with a contact hydrogen reduction method of a carbon dioxide shown below. A fixed bed reactor (80mmφ×600mmL) is filled up with 300g (10wt%NiSiO<sub>2</sub>) of catalysts. Mixed gas of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> is introduced into a reactor after 1-hour reduction by 2 L/min and H<sub>2</sub> [ 500-degree C ]. 7.5 L/min (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=2:1 v/v), 4hr reactions were carried out, nitrogen replaced 500 degrees C of reactors after reaction termination, after cooling to a room temperature, ejection and 0.1-N nitric acid washed a catalyst, and a carbon nanotube was refined. In addition, a process of a carbon nanotube is not limited to this method, and may be manufactured with an arc discharge method, the laser Tsubame method, a thermal decomposition method, a CVD method, etc.

[0010] 0.1 micrometers or more of particle diameter of a carbon nanotube are 0.1 micrometers - 3 micrometers or less preferably. It is because a front face of a resistor film will become smooth too much and coefficient of friction to a sliding child will increase, if particle diameter is smaller than this.

[0011] Moreover, in this invention, an inorganic filler may be added suitably. As an inorganic filler, although a silica, glass, talc, clay, a titanium dioxide, asbestos, etc. can be used, it is not limited to these, for example. As for an addition in a case of adding an inorganic filler, it is desirable that it is the range of the 1 - 100 weight section to the thermosetting resin 100 weight section. This inorganic filler is used in order to adjust resistance.

[0012] Next, a variable resistor by this invention contains a formed resistor which carried out desiccation hardening, after applying above resistor based on an insulating substrate. By the above-mentioned configuration, since abrasion resistance to a sliding child of a resistor can be raised, a life of a variable resistor of operation becomes long, and a resistance value change at the time of an elevated temperature can be further made small.

[0013] In order to raise abrasion resistance to a sliding child, while reducing coefficient of friction between a sliding child and a resistor film generally, it is required to raise paint film reinforcement of a resistor film. Moreover, in order to make small a resistance value change at the time of an elevated temperature, it is required not to have structure which is looked at by carbon black. According to this invention, reduction of reduction of coefficient of friction, improvement in paint film reinforcement, and a resistance value change at the time of an elevated temperature can be aimed at by using a carbon nanotube. a resistor film formed from surface area's slipping nature of a carbon nanotube in field inboard being good because of the layer structure, and being large -- moderate -- that -- it has \*\*\*\*\*. Therefore, coefficient of friction to a sliding child becomes small. Moreover, since surface area is large, bonding strength with polyimide resin becomes strong, and paint film reinforcement also becomes strong. Furthermore, since it does not have structure like carbon black, a resistance value change at the time of an elevated temperature can be made small.

[0014] Moreover, an alloy which makes a subject what a material made from noble metals which can hold a resistor and good contact was used, for example, gave gold plate and silver plating on the surface of nickel silver, gold, silver, platinum, etc. in a long-term slide as a sliding child used can be used.

[0015]

[Example] Hereafter, the example of an experiment of the resistive paste by this invention is explained to details.

(Example of an experiment) Each component of a table 1 was blended, kneading distribution of this was carried out by the roll mill, and resistive paste was created.

[A table 1]

ポリアミド酸(宇部興産社製Uワニス重量平均分子量 25000)	1 0 0 重量部
カーボンナノチューブ	3 0 重量部
N-メチル-2-ピロリドン	4 0 0 重量部

In addition, the carbon nanotube was created with the carbon-dioxide catalytic reduction method mentioned above. It printed on the insulating substrate made from the ceramics which used the screen of a mesh for this resistor next, and formed the electrode beforehand, it hardened at 350 degrees C after desiccation for 1 hour, and the polyimide resin resistor was created.

[0016] About the resistor obtained in the example of an experiment, measurement and sliding life test of a resistance temperature characteristic, a sheet resistivity value, and surface roughness were performed. About surface roughness, it carried out using the commercial contact process surface roughness meter. About the sliding life, contact consisted of a 6 yuan alloy of Pd, Ag, Pt, Cu, Zn, and nickel, set contact pressure to 10g on the whole at the contact with 0.3mm [ in thickness ], and a width of face of 0.5mm, and measured the resistor abrasion loss after making it operate actually and making it slide 100 million times in the condition of having included in the set using the surface roughness meter.

[0017] The result is as follows. Although resistance fell gently as temperature rose when the resistance temperature characteristic was measured in the -175-175-degree C temperature requirement, resistance was stabilized in 80-180 degrees C. The sheet resistivity value was [ 20 (micrometer) and the abrasion loss (10000 times sliding) of 3.5k (ohm/lot) and surface roughness ] 0.2 (micrometer).

[0018] Surface roughness of the resistor obtained using the resistive paste of this invention is suitably ruined, and after [ most ] its surface area was large, its abrasion resistance is high since bonding strength with polyimide resin is high, and sliding it 10000 times, it has not produced wear. Moreover, the resistance temperature characteristic was stable in 80-180 degrees C.

[0019]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the phenomenon of cutting of a track or lifting of electric resistance in the pyrosphere seen by the conventional carbon system resistor does not happen, but the resistive paste of this invention shows the stable resistance. Moreover, the abrasion resistance to a sliding child can be improved substantially, consequently the very long variable resistor of a life of operation can be supplied.

---

[Translation done.]